Die Struktur des Thallorhodanids und des Kaliumrhodanids

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der philosophischen Fakultät

der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

REGINA TUBIN

aus Tauroggen

Tag der mündlichen Prüfung: 30. November 1933

Tag der Promotion: 28. Februar 1934

155

Referenten: Professer Dr. P. Günther
Professor Dr. M. Bodenstein

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

I. Einleitung.

Über die bindungsmässigen Zusammenhänge der Atome im Rhodanradikal besteht auf Grund rein chemisch-reaktiver Befunde kein Zweifel. Durch die Bildung von Rhodaniden aus Cyaniden und Schwefel und rückwärts durch die Zersetzung der freien Rhodansäure in Cyanwasserstoffsäure und Isopersulfocyansäure ist das Vorhandensein einer C—N-Bindung bewiesen. Aus der Bildung von Ammonrhodanid durch Einwirkung von Ammoniak in wässeriger Lösung auf Schwefelkohlenstoff unter Druck bei erhöhter Temperatur folgt das Vorhandensein einer *C*—*S*-Bindung.

Die Versuche, auch über die räumliche Anordnung der Atome zu einer Aussage zu gelangen, knüpfen zumeist an die chemische Analogie mit den Cyanaten an, für die HENDRICKS und PAULING[1]) eine geradlinige Anordnung der Atome jedenfalls für den festen Kristall röntgenographisch bewiesen haben. Der Versuch, die analoge Atomanordnung in den Rhodaniden durch gewisse Einzelheiten ihres Verhaltens in Lösung zu zeigen, den GÜNTHER und PERSCHKE[2]) im Anschluss an entsprechende Versuche mit Aziden und Cyanaten von CRANSTON und LIVINGSTONE[3]) anstellten, führte zum Nachweis der Unschlüssigkeit einer derartigen Beweisführung.

Untersuchungen verschiedener Autoren über den RAMAN-Effekt und über das Parachor von Rhodaniden ergaben je nach der angewandten Substanz verschiedene Resultate. Diese Sachlage gleicht völlig der, die man bei den Aziden vorfindet.

---

[1]) S. B. HENDRICKS und L. PAULING, J. Am. chem. Soc. **47**, 2916. 1925.

[2]) PAUL GÜNTHER und W. PERSCHKE, J. chem. Soc. London **1930**, 100.

[3]) CRANSTON und LIVINGSTONE, J. chem. Soc. London **1926**, 501.

Für das kristallisierte Kalium- und Natriumazid ist von HENDRICKS und PAULING[1]) und für Rubidiumazid von GÜNTHER, PORGER und ROSBAUD[2]) und von BÜSSEM[3]) u. a. die geradlinige Anordnung der Stickstoffatome durch eine röntgenographische Strukturanalyse bewiesen worden. Bei substituierten Phenylaziden kam aber L. E. SUTTON[4]) durch Dipolmessungen zur Annahme einer ringförmigen Struktur und LINDEMANN und THIELE[5]) und auch S. GÖTZKY[6]) kamen auf Grund von Parachormessungen für viele organische Azide ebenfalls zu einer ringförmigen Anordnung für die Stickstoffatome. Es scheint demnach, als ob die Azidgruppe tatsächlich in verschiedenen Formen auftritt, je nachdem, woran sie gebunden ist.

Untersuchungen über den RAMAN-Effekt von Rhodaniden ergeben den Hinweis, dass auch hier eine Kettenstruktur und eine Ringstruktur vorkommen, und zwar zusammenfallend mit der hier möglichen chemischen Isomerie zwischen Thiocyanat und Isothiocyanat. DADIEU und KOHLRAUSCH[7]) und PETRIKALN und HOCHBERG[8]) schreiben übereinstimmend auf Grund der beobachteten RAMAN-Frequenzen dem normalen Radikal eine ungeschlossene Anordnung und dem Isothiocyanatradikal in den Senfölen ringförmige Struktur zu. KRISHNAMURTI[9]) hat die RAMAN-Spektren kristallisierter Rhodanide untersucht und kommt auch zu einer offenen Anordnung der Atome. Zu einer sicheren und im einzelnen quantitativen Kenntnis der Atomlagen in den Rhodanidkristallen kann man aber nur durch eine röntgenkristallographische Untersuchung gelangen.

Es wurde deshalb eine eingehende röntgenographische Analyse der beiden Rhodansalze Thallorhodanid und Kaliumrhodanid ausgeführt.

II. Röntgenographischer Teil.

Die gleichzeitige röntgenographische Untersuchung des Thallo- und Kaliumrhodanid erwies sich aus folgenden Gründen als zweckmässig:

---

[1]) S. B. HENDRICKS und L. PAULING, loc. cit. [2]) P. GÜNTHER, J. PORGER und P. ROSBAUD, Z. physikal. Ch. (B) **6**, 459. 1930. [3]) W. BÜSSEM, P. ROSBAUD und P. GÜNTHER, Z. physikal. Ch. (B) **15**, 58. 1931; vgl. auch L. PAULING, Z. physikal. Ch. (B) 8, 326. 1930. [4]) L. E. SUTTON, Nature **128**, 639. 1931. [5]) LINDEMANN und THIELE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1529. 1928. [6]) S. GÖTZKY, Ber. Dtsch. chem. G. **64**, 1555. 1931. [7]) DADIEU und KOHLRAUSCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 268. 1930. [8]) PETRIKALN und HOCHBERG, Z. physikal. Ch. (B) 8, 440. 1930. [9]) KRISHNAMURTI, Ind. J. Physics **5**, 651. 1930.

Im Kaliumrhodanid ist das Beugungsvermögen der Atome von gleicher Grössenordnung, das des Kaliums und Schwefels ist sogar fast identisch. Aus diesem Grunde ist hier die Unterscheidung zwischen Kalium und Schwefel schwierig.

Im Thallorhodanid hingegen überwiegt der Streuwert des Thalliums den der anderen Atome um ein Vielfaches. An eine differenzierte Bestimmung der Lagen der Atome des *SCN*-Restes ist hierbei nicht zu denken. Für sich allein kann also keine der Strukturen mit Aussicht auf Erfolg behandelt werden. Nachdem aber durch Voruntersuchungen die Isomorphie der beiden Salze erwiesen wurde, führte eine kombinierte Untersuchung zum Ziel. Es wurde zunächst im Thalliumsalz die Lage des Metalls festgelegt, diese Lage in Annäherung auch als für das Kalium gültig angenommen und dann am Kaliumsalz die Bestimmung des *SCN*-Restes ausgeführt. Diese hinwiederum wurde für das Thalliumsalz postuliert.

A. Der Elementarkörper des Thallorhodanids.

a) Darstellung und Form der Kristalle.

Das Salz wurde von Schering-Kahlbaum im mikrokristallinen Zustande bezogen. Zur Herstellung gut ausgebildeter Kristalle genügte es, eine 10 %ige Lösung in siedendem Wasser in einem Dewar-Gefäss langsam abkühlen zu lassen. Die entstehenden Kristalle haben Blättchenform und bilden häufig Zwillinge.

Nach Miller[1]) kristallisiert das *TlNCS* im tetragonalen System mit dem Achsenverhältnis:

$$a : c = 1 : 0{\cdot}5593.$$

Miller[2]) selbst aber machte schon darauf aufmerksam, dass die Kristalle sehr ungleichmässig ausgebildet sind und dass tetragonalidentische Flächen ganz verschiedene Ausdehnung haben. Die gleiche Beobachtung wurde auch von uns gemacht, z. B. war die Ausbildung der „tetragonalen Prismen II. Art" vollständig ungleichartig. Die Vermutung, dass es sich um pseudotetragonale Symmetrie handele, war dadurch nahegelegt und konnte durch die nachfolgende Röntgenuntersuchung bestätigt werden; aus Laue- und Weissenberg-Aufnahmen folgte eindeutig die Röntgensymmetrie V_h.

---

[1]) P. Groth, Chem. Krystallographie, Bd. II, S. 3. [2]) W. H. Miller, Pr. Roy. Soc. **14**, 555. 1865.

Es wurde versucht, durch eine goniometrische Vermessung der Kristalle festzustellen, ob die Abweichungen von der tetragonalen Symmetrie auch makroskopisch nachweisbar sind. Dabei wurde anscheinend ein kleiner Unterschied zwischen den Winkeln (110) : (100) und (110) : (010) gefunden (etwa 10′ bis 12′), der aber den Bereich der Fehlergrenzen nicht überschreitet.

Die äussere Ausbildung der Kristalle weist auf die Kristallklassen V_h und C_{2v} hin. Die Klasse C_{2v} wurde aber durch Prüfung auf Piezoelektrizität, die nach der Methode von GIEBE und SCHEIBE[1]) ausgeführt, keinen piezoelektrischen Effekt ergab, unwahrscheinlich gemacht.

b) Bestimmung des Elementarkörpers.

Der Elementarkörper des *TlNCS* wurde aus Drehdiagrammen bestimmt. Die Identitätsperioden ergaben sich im Mittel zu:

$$a = 6{\cdot}80 \text{ Å}, \quad b = 6{\cdot}78 \text{ Å}, \quad c = 7{\cdot}52 \text{ Å}$$

(*CuK*-Strahlung, $2r = 57{\cdot}11$ mm).

Das Diagramm um [001] weist eine schwache Zwischenschichtlinie auf.

Das röntgenographische Achsenverhältnis berechnet sich demnach zu:

$$a : b : c = 1{\cdot}002 : 1 : 1{\cdot}112.$$

Im MILLERschen Achsenverhältnis muss also, abgesehen von der Verschiedenheit der a- und b-Achsen, die c-Achse verdoppelt werden.

Um die Translationsgruppe zu bestimmen, wurden Aufnahmen in der Richtung der Flächen- und Körperdiagonalen ausgeführt.

Aus diesen Ergebnissen folgt die Translationsgruppe Γ_0.

Die Dichte des *TlNCS* wurde im Pyknometer mit Bromnaphthalin zu 4·958 bestimmt.

Aus den Identitätsperioden auf den Hauptachsen und der Dichte berechnet sich die Anzahl der Moleküle im Elementarkörper zu

$$n = 3{\cdot}97 \cong 4 \text{ Mol.}$$

---

[1]) GIEBE und SCHEIBE, Z. Physik **33**, 760. 1925. Die Messungen wurden von Herrn Dr. BLECHSCHMIDT in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt ausgeführt, dem wir an dieser Stelle bestens danken möchten.

B. Der Elementarkörper des Kaliumrhodanids.

a) Darstellung und Form der Kristalle.

Gewöhnliches Kaliumrhodanid wurde aus Methylalkohol umkristallisiert. Die heiss gesättigte Lösung schied bei langsamem Abkühlen geeignete Kristalle ab. In einigen Fällen wurde eine kalt gesättigte Lösung in einem kleinen ERLENMEYER-Kolben in einem Exsiccator über Calciumchlorid verdunstet. Es bildete sich an der Öffnung des Gefässes ein Pfropfen aus mikrokristallinem Salz, durch den das Tempo der Verdunstung verlangsamt wurde. Das Hineinbringen von Impfkristallen war von gewissem Vorteil. Die Kristalle hatten eine längliche, prismatisch-bipyramidale, nach der c-Achse gestreckte Form, wie sie bei GROTH[1]) beschrieben ist. In Ausnahmefällen (Verdunstungsmethode) waren die Kristalle tafelförmig. Tafelebene $-(010)$.

Nach GOSSNER[2]) kristallisiert das *KNCS* in der Holoedrie des rhombischen Systems mit dem Achsenverhältnis:

$$a : b : c = 1{\cdot}779 : 1 : 1{\cdot}819.$$

b) Bestimmung des Elementarkörpers.

Die aus Schichtlinienaufnahmen gefundenen Identitätsperioden sind:

$$a = 6{\cdot}67 \text{ Å}, \quad b = 6{\cdot}65 \text{ Å}, \quad c = 7{\cdot}54 \text{ Å}.$$

Der Elementarkörper ist einfach primitiv. Translationsgruppe Γ_0.

Nach diesen Ergebnissen wäre das Achsenverhältnis:

$$a : b : c = 1{\cdot}003 : 1 : 1{\cdot}133.$$

Die Achsenbenennung wurde aus Analogie mit dem Thalliumsalz so gewählt, dass die Achse mit der längsten Identitätsperiode c, und von den beiden geometrisch fast gleichen Achsen, die etwas längere a, die kürzere b genannt wurden.

Um eine Übereinstimmung des bei GROTH angegebenen Achsenverhältnisses mit dem röntgenographischen Ergebnis zu erreichen, muss im ersten die b-Achse verdoppelt werden und die Achsen müssen im Sinne einer zirkulären Achsenvertauschung umbenannt werden. Dann ist das GROTHsche Verhältnis:

$$a : b : c = 1{\cdot}0225 : 1 : 1{\cdot}1242.$$

Die Dichte des Kaliumrhodanids ist $1{\cdot}89$. Daraus wird die Zahl der Moleküle im Elementarkörper zu $n = 3{\cdot}9 \simeq 4$ Mol berechnet.

---

[1]) P. GROTH, Chem. Krystallographie, Bd. II, S. 2. [2]) P. GROTH, loc. cit.

C. Die Raumgruppe des *TlSCN* und des *KSCN*.

Zur Raumgruppenbestimmung wurden WEISSENBERG-Aufnahmen beider Salze von den Äquatorschichtlinien der Hauptachsen hergestellt. Diese zeigen beim Kaliumsalz mehr Einzelauslöschungen als beim Thalliumsalz; die Gruppenauslöschungen sind aber in beiden Fällen die gleichen. Beide Substanzen gehören demnach ein und derselben Raumgruppe an.

Die Gruppenauslöschungen stimmen mit den gesetzmässigen Auslöschungen der Raumgruppen V_h^{11} und C_{2v}^5 überein. Da die piezoelektrischen Versuche die Klasse C_{2v} unwahrscheinlich machen, so ist V_h^{11} als wahrscheinliche Raumgruppe anzusehen. Nicht streng auszuschliessen sind die Raumgruppen: V_h^1, V_h^5, V^1, V^2, V^3, C_{2v}^1, C_{2v}^2 und C_{2v}^4, doch kann die Raumgruppe V_h^{11} durch die nachfolgende ausführliche Intensitätsdiskussion als völlig gesichert angesehen werden (Aufstellung: $V_h p\gamma\alpha\mu$).

D. Die Bestimmung der Atomlagen.

a) Experimentelle Grundlagen.

Zur Bestimmung der Atomkoordinaten wurden die Intensitätsverhältnisse auf den WEISSENBERG-Aufnahmen herangezogen. Die Intensitäten wurden visuell geschätzt und mit roher Annäherung auf Extinktion und Absorption korrigiert. Der Absorptionsfaktor wurde so angenommen, dass sein Abfall beim Thalliumsalz etwa von 300 bis 1, beim Kaliumsalz von 20 bis 1 betrug. Bei der Aufstellung der wichtigen Intensitätskriterien wurden aber nur die auf dem Diagramm nahe beieinander liegenden Reflexe verglichen, von denen man annehmen konnte, dass sie ungefähr denselben Absorptions- und LORENTZ-Faktor hätten.

Die theoretische Intensität der Reflexe wurde nach der allgemeinen Formel:

$$I = (\Sigma S)^2 \cdot L'$$

berechnet, wo ΣS die Summe der Strukturfaktoren einzelner Atomarten, und $L' = \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\sin\vartheta \cos\vartheta}$ den LORENTZ-Faktor darstellt.

b) Die F-Werte.

Die F_0-Werte für die einzelnen Atomarten wurden nach THOMAS und HARTREE angenommen. F_T wurde daraus durch einen geschätzten Wärmeabfall gewonnen (siehe Tabelle 1).

Die offenbare Willkür in der Annahme des Wärmeabfalles und die dadurch bedingte Ungenauigkeit der F_T-Werte ist die Ursache dafür, dass keine Parameterwahl möglich ist, die alle experimentellen Kriterien widerspruchslos befriedigen könnte. Der Grund liegt nicht so sehr in der Unzuverlässigkeit der experimentellen Intensitätskriterien, da diese in ihren einfachen Aussagen $(hkl) \gtrless (h'k'l')$ bei Beachtung der oben angegebenen Vorsichtsmassregeln absolut zweifelsfrei sind. Um überhaupt zu einer definitiven Parameterauswahl zu kommen, muss man sich deshalb damit begnügen, diejenigen Werte ausfindig zu machen, die zu den kleinsten Widersprüchen führen.

Tabelle 1. Die benutzten F_T-Werte.

$\frac{\sin\vartheta}{\lambda}$ =		0·0	0·1	0·2	0·3	0·4	0·5	0·6
F_T	*Tl*	80·0	69·0	54·5	44·5	37·3	32·5	29·0
	K	18·0	16·1	11·2	7·6	5·8	4·6	3·6
	S	18·0	11·3	6·8	5·1	4·2	3·4	2·8
	C	6·0	4·15	2·65	1·8	1·35	1·1	0·9
	N	7·0	5·1	3·23	2·15	1·55	1·23	1·0

c) Atomradien und Atomabstände.

Um den Bereich der rechnerisch möglichen Lagen einzuschränken, mussten irgendwelche Annahmen über die Bindungsradien der Atome und über die Atomabstände gemacht werden. Für Kalium und Thallium wurden die Goldschmidtschen[1]) Ionenradien eingesetzt ($r_K = 1{\cdot}33$ Å, $r_{Tl} = 1{\cdot}49$ Å). Der Abstand $C-N$ ist aus spektroskopischen Bestimmungen des Cyans bekannt und gleich $1{\cdot}17$ Å[2]). Der Abstand $S-C$ wurde zunächst offen gelassen; als obere Grenze wurde $2{\cdot}29$ Å angenommen (r_S in erster Näherung $= 1{\cdot}74$ Å $\simeq$ dem Ionenradius für S''[3]), $r_C = 0{\cdot}55$ Å $\simeq$ der Hälfte des $C \equiv C$-Abstandes im Calciumcarbid)[4]).

d) Die möglichen Atomanordnungen.

Die Raumgruppe V_h^{11} hat vierzählige und achtzählige Punktlagen; da die Zahl der Moleküle im Elementarkörper beider Salze 4 beträgt, kommen nur die vierzähligen Punktlagen in Betracht.

---

[1]) V. M. Goldschmidt, Fortschr. d. Mineralogie **15**, 88. 1931. [2]) K. Meyer und H. Mark, Aufbau der hochpolymeren Stoffe, S. 17. [3]) V. M. Goldschmidt, loc. cit. [4]) K. Meyer und H. Mark, loc. cit. S. 15.

Es können vorkommen[1]):

I. Lagen ohne Freiheitsgrad.
Eigensymmetrie C_i.

Es gibt zwei Möglichkeiten:

a) Anordnung in vier Symmetriezentren; diese Lage hat eine Zentrierung der c-Kante zur Bedingung. Die Koordinaten dieser Punktlage sind:

$$0\,0\,0;\ \tfrac{1}{2}\,0\,0;\ 0\,0\,\tfrac{1}{2};\ \tfrac{1}{2}\,0\,\tfrac{1}{2}.$$

Der Koordinatenanfangspunkt ist hier, wie auch im folgenden, immer in einem Symmetriezentrum angenommen.

b) Anordnung in den vier anderen Symmetriezentren. Koordinatenwerte:

$$0\,\tfrac{1}{2}\,0;\ 0\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2};\ \tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\,0;\ \tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}.$$

II. Lagen mit einem Freiheitsgrad.
Eigensymmetrie C_2.

Es existiert nur eine Möglichkeit, mit den Koordinaten:

$$\tfrac{1}{4}, v, 0;\ \tfrac{3}{4}, \bar{v}, 0;\ \tfrac{1}{4}, v, \tfrac{1}{2};\ \tfrac{3}{4}, \bar{v}, \tfrac{1}{2}.$$

III. Lagen mit zwei Freiheitsgraden.
Eigensymmetrie C_s.

Die Koordinatenwerte dieser Lage sind:

$$u, v, \tfrac{1}{4};\ u+\tfrac{1}{2}, \bar{v}, \tfrac{1}{4};$$
$$\tfrac{1}{2}-u, v, \tfrac{3}{4};\ \bar{u}, \bar{v}, \tfrac{3}{4}.$$

Die Eigensymmetrie der Lage legt die Atome in den Spiegelebenen fest. Diese gehen parallel zu (001) in der Höhe $\frac{c}{4}$ und $\frac{3c}{4}$.

Über die Verteilung der Atome in diesen Punktlagen kann man, wenn die SCN-Gruppe als zusammenhängender Komplex aufgefasst wird, folgende Annahmen machen:

1. 4 *Tl* (oder 4 *K*) in Lage Ia oder Ib;
   4 *S*, 4 *C*, 4 *N* in II oder III.
2. Alle Atomarten in II.
3. Alle Atomarten in III.
4. 4 *Tl* (oder 4 *K*) in Lage III;
   4 *S*, 4 *C*, 4 *N* in Lage II.
5. 4 *Tl* (oder 4 *K*) in Lage II;
   4 *S*, 4 *C*, 4 *N* in III.

---

[1]) P. Niggli, loc. cit. und H. Mark, Anwendung der Röntgenstrahlen, S. 460, 478, 479 und 483.

e) Allgemeine Diskussion der möglichen Lagen.

Anordnung 1.

Die Punktlage I fordert, wie man aus den angegebenen Koordinatenwerten sieht, ausser der Zentrierung der c-Kante, auch noch eine Zentrierung der a-Kante. Würden Tl-Atome diese Lage einnehmen und die a-Achse zentrieren, so müsste sich entsprechend dem grossen F-Wert von Tl diese Tatsache in einer schwachen Zwischenschichtlinie auf der entsprechenden Aufnahme (Drehdiagramm um [100]) äussern, was nicht der Fall ist. Somit scheidet diese Anordnung aus.

Anordnung 2.

Nimmt man die vier Atomarten in der Punktlage II an, so müssten alle der Reihe nach längs der b-Kante (digonale Drehachse) angeordnet sein. Auch diese Möglichkeit fällt fort, weil bei den angenommenen Atomabständen (siehe S. 7) die Dimensionen der Elementarzelle solch eine kettenartige Anordnung nicht zulassen.

Anordnung 3.

In der Anordnung 3 (alle Atome in der Spiegelebene) können die Intensitätsverhältnisse der Reihe (012) (014) (016) (018) beim Tl-Salz nicht richtig wiedergegeben werden. Der Strukturfaktor für diese Reihe ist:

$$S = +4F \cos 2kv; \text{ für (014) und (018).}$$
$$S = -4F \cos 2kv; \text{ „ (012) „ (016).}$$

Der Intensitätsabfall in der Reihe müsste deshalb, wie auch immer die v-Parameter der einzelnen Atome sein mögen, gleichförmig sein, während er in Wirklichkeit stark alternierend ist: (012) ist stark, (014) fehlt, (016) ist schwach, (018) fehlt wieder. Diese Tatsache genügt, um Anordnung 3 auszuschliessen.

Anordnung 4.

In Anordnung 4 müsste der u-Parameter des Metalls nahe an 90° angenommen werden, um die schwache Zwischenschichtlinie der Drehdiagramme um [001] erklären zu können. Führt man mit einem solchen Näherungswert die Intensitätsrechnung für einige wichtige Ebenen durch, so würde z. B. beim $KSCN$ die praktisch fehlenden Reflexe (400) und (404) sehr stark herauskommen, die intensiven dagegen z. B. (402) sehr schwach. Hiermit kann auch Anordnung 4 als ausgeschlossen gelten.

Anordnung 5.

Einzig in Anordnung 5 konnten keine groben Widersprüche zu den experimentellen Befunden festgestellt werden. Es wurde deshalb diese Anordnung als gegeben angesehen und versucht, diejenigen Parameterkombinationen in dieser Anordnung zu ermitteln, die das gesamte experimentelle Material widerspruchsfrei erklären können.

f) Parameterbestimmung in Anordnung 5.

1. v-Parameter des *TlSCN*.

Aus den Intensitätsverhältnissen in der Reihe der Pinakoide kann man auf den Näherungswert $v_{Tl} = 80°$ schliessen.

Zur Einengung des Schwefelparameters wurde zunächst die schon erwähnte Intensitätsverteilung innerhalb der Reihe (012), (014) usw. benutzt. Um die Auslöschung von (014) und (018) zu bewirken, muss für den Schwefelparameter ein Wert gewählt werden, bei dem der Strukturfaktor des Schwefels ungefähr dem des Thalliums gleich ist und das entgegengesetzte Vorzeichen hat. Ein passendes Gebiet ist:

$$v_S = 180° \pm 40°.$$

Als weitere charakteristische Intensitätserscheinung, die eine schärfere Einengung dieser Grenzen erlaubt, wird benutzt:

$$(064) > (062).$$

Hiernach kommen folgende Lagen in Betracht:

$$v_S = 30°,\ 90°,\ 150°\ (210°,\ 270°,\ 330°).$$

Zieht man noch die übrigen Intensitätsverhältnisse der Reihe (Okl) hinzu, so erhält man schliesslich die besten Resultate mit den Werten:

$$v_{Tl} = 79° = 0{\cdot}22;\ v_S = 150° = 0{\cdot}42\ (v_S = 210° = 0{\cdot}58).$$

Das v-Parameter der C- und N-Atome im Thallorhodanid sind wegen des kleinen Streuungsvermögens dieser Atome durch direkte Rechnung nicht zu ermitteln. Diese kann man vielmehr nur aus dem Kaliumsalz bestimmen. Das Gleiche gilt auch für die u-Parameter des *Tl*-Salzes.

2. v-Parameter des *KSCN*.

Die direkte Übertragung des *Tl*-v-Parameters auf das Kaliumsalz im Sinne der Isomorphiehypothese führt zu Widersprüchen in der Reihe (060), (062), (064).

Es gelingt aber, das richtige Intensitätsverhältnis zu erreichen, wenn man die b-Koordinate des Kaliums etwas ändert und zwar den Parameterwert $v_K = 75°$ setzt. In dieser Lage ist der Strukturfaktor

des Kaliums für die Ebenen $(06l)$ gleich Null und das Intensitätsverhältnis $060 : 062 : 064$ wird nur noch für den verschiedenen F-Wert dieser Ebenen für S, C und N bestimmt. Dieser Wert

$$v_K = 75° = 0{\cdot}208$$

wurde für die weiteren Rechnungen verwendet.

Um den v-Parameter für S, C und N zu finden, wurde systematisch auf folgende Weise vorgegangen: Aus den Intensitätsverhältnissen

$010 \ll 012$	010 praktisch gleich Null
$020 > 022$	
$030 > 032$	
$040 < 042$	
$050 \gg 052$	$052 \cong 0$, $020 \cong 050$
$060 \sim 062$	$060 \sim 070$
$070 \cong 072$	
$080 < 082$	018 sehr klein ($\cong 0$)

wurden die Gebiete bestimmt, die für v_S überhaupt in Frage kommen, wobei die extremsten Lagen von C und N nach beiden Seiten berücksichtigt worden sind.

Sie sind in folgender Tabelle auf Grund der charakteristischen Bedingungen zusammengestellt:

Bedingung	Lässt für v_S die Gebiete zu
010 sehr klein	nicht kleiner als 55°
052 nahe an 0	55° bis 90° und 126° bis 163°
$042 > 040$	13° „ 77° „ 105° „ 165°
$082 > 080$	28° „ 62° „ 118° „ 152° und
	73° „ 107° „ 163° „ 180°

Gemeinsam für alle diese Bedingungen sind also nur die Gebiete: 55° bis 62°, 73° bis 77°, 126° bis 152°. Innerhalb dieser Gebiete für V_S wurden nun alle möglichen Kombinationen von S-, C- und N-Koordinaten aufgesucht, die der Bedingung $082 > 080$ genügen. Die Parameterwerte wurden dabei von 5° zu 5° variiert. Von den nun erhaltenen Kombinationen wurden der Reihe nach diejenigen ausgeschaltet, die zu irgendeiner anderen der oben angeführten Bedingungen nicht passten. Die schliesslich übriggebliebenen Werte wurden für die ganze Reihe der Ebenen $(0kl)$ durchgerechnet und mit den experimentellen Daten verglichen. Hierbei erwiesen sich als geeignet die Kombinationen:

V_1	V_2
$v_K = 75°$ (285°)	$v_K = 75°$ (285°)
$v_S = 144°$ (216°)	$v_S = 144°$ (216°)
$v_C = 87°$ (273°)	$v_C = 87°$ (273°)
$v_N = 22°$ (388°)	$v_N = 65°$ (295°)

Rechnerisch identisch sind zu jedem v-Wert die durch Spiegelung entstehenden $\bar{v}$-Werte, die in Klammern gesetzt sind.

3. Die u-Parameter des $KSCN$.

Bei der Bestimmung der u-Parameter des Kaliumsalzes wurde in ganz ähnlicher Weise vorgegangen wie bei der Bestimmung der v-Parameter. Der Rechnungsgang ist dadurch erleichtert, dass der u-Parameter des Kaliums durch die Punktlage schon festliegt ($u_K = 90°$). Es wurden zunächst diejenigen Gebiete für den Schwefelparameter u_S ausgesucht, in denen die experimentell gefundenen Auslöschungen von (400), (404) und (602) überhaupt möglich sind, wieder unter Berücksichtigung der extremen Lagen von C und N. Es sind dies die Gebiete 25° bis 45°, sowie die drei anderen durch die Symmetrie der Raumgruppe daraus erzeugten Bereiche. Innerhalb dieser Gebiete für u_S wurden nun alle möglichen Kombinationen von u_S, u_C und u_N explizit festgestellt, die die Bedingung $(400) = 0$ und $(602) = 0$ gleichzeitig exakt erfüllen, diese wurden dann für die ganze Reihe $(h0l)$ durchgerechnet. Am besten war die Übereinstimmung mit allen experimentellen Daten bei der Kombination:

$u_K = 90°$, $u_S = 38°$ bzw. 40°, $u_C = 145°$, $u_N = 145°$ bzw. 153°.

Rechnerisch identisch mit jedem u Wert sind die drei anderen aus der Raumgruppensymmetrie folgenden Werte.

4. Die Kombination von v- und u-Parametern.

Die gefundenen v- und u-Parameter wurden derart zusammengefasst, dass kein Widerspruch zu den oben mitgeteilten Atomabständen auftrat. Den gefundenen u-Werten mussten deshalb die v-Werte 75°, 216°, 273°, 338° bzw. 75°, 216°, 273°, 65° zugeordnet werden, da die Kombinationen 75°, 144°, 87°, 22° bzw. 75°, 144°, 87°, 65° einen zu kleinen K—S-Abstand bzw. einen zu kleinen C—N-Abstand ergaben.

Die erste Kombination stellt eine gewinkelte SCN-Kette dar (Winkel bei C etwa 130°), die zweite dagegen eine fast gestreckte.

Tabelle 2a. Vergleich der experimentellen und berechneten Intensitäten im *KSCN*. Zone [100][1]).

hkl	I_{exp}	$S_{exp}=\sqrt{\frac{I_{exp}}{L'}}$	$\frac{V_1}{S'_{ber}}$ / 12	$\frac{V_2}{S''_{ber}}$ / 12
		Reihen $0k0$ und $0kl$.		
010	—	—	0·47	1·25
020	140	4	3·5	5·2
030	40	3·2	1·6	2·8
040	6·5	1·4	0·54	0·55
050	40	4	3·3	4·1
060	9	2·0	1·8	1·0
070	5	1·4	1·54	1·1
080	—	—	0·82	0·25
012	75	3·0	2·2	3·3
022	70	3·4	3·8	2·15
032	30	2·7	2·65	1·8
042	26	3·0	1·95	2·1
052	—	—	0·71	0·14
062	8·5	2·0	1·6	1·02
072	4	1·3	1·1	1·27
082	4	1	0·84	0·72
014	—	—	0·02	0·38
024	26	2·85	1·7	2·8
034	12	2·15	0·96	1·8
044	1	0·5	0·2	0·2
054	10·5	2·3	2·7	3·3
064	5·2	1·5	1·55	0·9
074	3	1	1·26	0·83
016	2	1·0	1·1	1·3
026	2·3	1·1	1·8	1·15
036	1·5	0·9	1·65	0·97
046	1·7	0·91	1·3	1·25
056	—	—	0·33	0·25
066	1—2	0·7	1·25	0·67
018	—	—	0·12	0·33
028	1·5	0·8	0·94	1·3
038	1·0	0·56	0·57	0·9

[1]) Beim Vergleich der experimentellen (3. Spalte) mit den berechneten (4. bzw. 5. Spalte) Strukturfaktoren ist zu berücksichtigen, dass die experimentellen Daten nur durch visuelle Schätzung der Photogramme erhalten worden sind. Auf eine photometrische Auswertung der WEISSENBERG-Diagramme, die an sich technisch möglich gewesen wäre, musste aber verzichtet werden, da hierdurch die Genauigkeit in Anbetracht der grossen, nicht erfassbaren Extinktions- und Absorptionsfehler nur unwesentlich gesteigert worden wäre.

Tabelle 2b. Vergleich der experimentellen und berechneten Intensitäten im *TlSCN*. Zone [100].

hkl	I_{exp}	$S_{exp}=\sqrt{\frac{I}{L'}}$	$\frac{V_1}{18}S_{ber}$	hkl	I_{exp}	$S_{exp}=\sqrt{\frac{I}{L'}}$	$\frac{V_1}{18}S_{ber}$
Reihen $(0k0)$ und $(0kl)$.							
010	64	1·88	1·37	014	—	—	1·25
020	1200	**11·9**	**11·9**	024	200	7·9	8·1
030	180	4·9	6·1	034	60	4·8	4·22
040	48	3·8	6·8	044	50	4·76	5·6
050	45	4·27	7·45	054	80	6·3	6·4
060	10	2·2	4·8	064	25	3·35	4·2
070	6	2·01	6·24	074	50	3·84	5·7
080	0·5	0·36	0·08				
				016	12	2·36	2·02
012	400	7·1	3·2	026	100	6·95	7·65
022	640	10·6	11·65	036	35	4·2	4·24
032	120	5·4	5·5	046	60	5·37	5·4
042	160	7·4	7·0	056	75	5·45	5·04
052	60	5·2	6·36				
062	9	2·13	1·66	018	—	—	0·64
072	40	4·1	6·95	028	45	4·1	5·9
082	—	—	0·09	038	48	3·87	3·48

Tabelle 3a. Vergleich der Intensitäten im *KSCN*. Zone [010].

hkl	I_{exp}	$S_{exp}=\sqrt{\frac{I}{L'}}$	$\frac{S_{ber}}{12}$
Reihe $(00l)$.			
002	30	1·8	0·8
004	150	**6·2**	**6·2**
006	—	—	0·5
008	15	2·5	2·8

In dieser Reihe ist S_{ber} von den Parameterwerten unabhängig.

hkl	I_{exp}	S_{exp}	$\frac{U_1}{12}S'$	$\frac{U_2}{12}S''$
Reihen $(h00)$ und $(h0l)$.				
200	80	3·1	3·5	3·1
400	—	—	0·1	0·6
600	40	2·2	3·0	3·3
800	5	1·2	1·9	1·7
202	80	3·7	4·8	5·4
402	25	3	4·65	4·9
602	—	—	0·48	0·25

Tabelle 3a (Fortsetzung).

hkl	I_{exp}	S_{exp}	U_1 $\frac{S'}{12}$	U_2 $\frac{S''}{12}$
204	12·5	1·97	1·65	1·9
404	—	—	0	0·16
604	5·5	1·57	2·55	2·8
206	1	0·7	2·3	2·55
406	5·4	1·61	2·9	3·1
208	3	1·06	0·97	0·8
201	12	1·28	0·58	0·73
401	—	—	0·24	0·57
601	3·25	1·27	0·87	1·1
203	3·0	0·84	0·42	0·45
403	0·65	0·5	0	0·39
603	1·56	0·86	0·7	0·91
205	2·25	0·97	0·6	0·59
405	—	—	0·1	0·29
605	1·0	0·61	0·62	0·93

Tabelle 3b. Vergleich der Intensitäten im *TlSCN*. Zone [010].

hkl	I_{exp}	$S_{exp} = \sqrt{\frac{I}{L'}}$	$\frac{S_{ber}}{16·5}$
Reihe $(00l)$.			
002	1200	**11·4**	**11·4**
004	630	12·7	14·1
006	300	12·4	6·9
008	260	10·5	9·0
Reihen $(h00)$ und $(h0l)$.			
200	2000	15·3	14·0
400	360	10·4	9·0
600	160	8·9	9·4
800	200	7·15	7·5
202	2000	18·7	14·0
204	595	13·6	10·0
206	325	12·5	9·1
208	250	9·7	7·3
402	560	13·9	11·9
404	408	13·6	7·6
406	290	11·8	9·0
602	300	14·5	7·3
604	330	12·2	8·5
606	160	6·5	6·2

Es wurde versucht, durch Berechnung der Interferenzen $hk0$ zwischen diesen beiden Möglichkeiten zu entscheiden. Es zeigte sich, dass die erste Anordnung (gewinkelt) die Intensitäten etwas besser als die zweite wiedergibt, dass aber eine eindeutige Entscheidung nicht getroffen werden kann.

5. Übertragung der $KSCN$-Parameter auf das $TlSCN$.

Bei der Übertragung der aus dem Kaliumsalz gewonnenen Parameter wurden die Werte noch in geringen Grenzen variiert, um eine möglichst gute Wiedergabe der experimentellen Daten zu erzielen. Die unmittelbar am Tl-Salz gewonnenen Koordinaten v_K und v_S wurden beibehalten.

Die besten Resultate wurden mit folgenden Werten erzielt:

	u-Parameter	v-Parameter
Tl:	$90° = 0{\cdot}25$	$79° \pm 1° = 0{\cdot}220 \pm 3$
S:	$42° \pm 3° = 0{\cdot}117 \pm 8$	$210° \pm 5° = 0{\cdot}583 \pm 14$
C:	$148° \pm 5° = 0{\cdot}410 \pm 14$	$267° \pm 7° = 0{\cdot}735 \pm 20$
N:	$148° \pm 5° = 0{\cdot}410 \pm 14$	$332° \pm 7° = 0{\cdot}920 \pm 20$

Mit diesen Parametern errechnen sich folgende Atomabstände:

Abstand $Tl-S$	ist abwechselnd	gleich	3·24 Å und 3·4 Å
„ $S-C$	„ gleich	. . . . .	2·27 Å
„ $C-N$	„ „	. . . . .	1·21 Å
Spektroskopisch	. . . . .		1·17 Å
Abstand $Tl-N$	ist abwechselnd	gleich	2·97 Å und 3·15 Å.

E. Die Debye-Scherrer-Diagramme.

Als letzte Prüfung für die gefundenen Parameterwerte wurden die Intensitäten auf den Debye-Scherrer-Diagrammen durchgerechnet. Zur Herstellung dieser Aufnahmen wurde die Methode der Verdünnung nach Möller und Reis[1]) angewendet, um den Einfluss der Absorption möglichst auszuschalten.

Um das Thallorhodanid in genügend feingepulverter Form zu erhalten, wie es für die Debye-Scherrer-Aufnahmen nötig ist, wurde es aus einer Lösung von $TlNO_3$ durch Kaliumrhodanid gefällt. Ein anderer Weg bestand darin, dass das $TlNCS$ aus wässeriger Lösung durch Alkohol gefällt wurde. Der Niederschlag wurde in beiden Fällen noch im Achatmörser gepulvert und durch ein feinmaschiges Seiden-

[1]) Möller und Reis, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 317 bis 339. 1929.

tuch gebeutelt. Dadurch wurde erreicht, dass der Durchmesser einzelner Körner nur selten 0·01 mm überstieg. Zur Verdünnung wurde das so gewonnene Pulver mit Collolith im Verhältnis 1 : 20 gemischt, und aus der geschmolzenen Masse wurden Fäden von etwa 0·3 mm Dicke gezogen, die dann für die Aufnahmen verwendet wurden.

Auch das Kaliumrhodanid liess sich nicht ohne weiteres im Achatmörser genügend fein pulvern. Die Substanz wurde daher aus alkoholischer Lösung mit Äther oder Aceton gefällt und dann erst im Achatmörser gepulvert. Die Mischung mit dem Verdünnungsmittel (Collolith) erfolgte im Verhältnis 1 : 1.

Die Diagramme wurden photometriert und die Photometerkurven nach empirischen Schwärzungskurven ausgewertet. Die einzelnen Maxima wurden ausgemessen und ihre Höhe vom Fusspunkt bis zur Spitze für die Rechnung benutzt, da diese Höhe unter bestimmten Bedingungen der Gesamtintensität der Linien proportional ist[1]).

Die Intensität der Reflexe einzelner Ebenen wurde nach der Formel

$$I = (\Sigma S)^2 \cdot L \cdot H$$

berechnet. ΣS ist die Summe der Strukturfaktoren der einzelnen Atomarten, $L = \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\sin^2 \vartheta \cos \vartheta}$ der Lorentz-Faktor, H der Häufigkeitsfaktor.

Da die einzelnen Debye-Scherrer-Kreise wegen der Pseudotetragonalität der Salze niemals einer einzigen Ebene entsprechen, so mussten die für die einzelnen Ebenen berechneten Intensitäten addiert und die Summe musste mit den gemessenen Werten verglichen werden (Tabellen 4a und 4b).

Es zeigte sich, dass die auf Grund der Weissenberg-Aufnahmen gefundenen Parameter im $KSCN$ noch abgeändert werden mussten. Besonders auffallend war die Unstimmigkeit bei den Ebenen (022), (202) und (310), (130). Es gelang aber durch eine kleine Änderung an der Lage von C und N die Unstimmigkeiten einigermassen auszugleichen.

Auch bei den Debye-Scherrer-Diagrammen zeigte es sich, dass die Parameterwerte, die einer gestreckten Kette SCN entsprechen, eine weniger gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten ergeben als diejenigen, die eine gewinkelte Anordnung dieser Atome zur Folge haben.

[1]) Möller und Reis, loc. cit.

Tabelle 4a. Vergleich der experimentellen und berechneten Intensitäten im *KSCN*.

Das Debye-Scherrer-Diagramm.

Nr.	$\sin\vartheta$	hkl	I_{exp}	I_{ber}
1	0·230	020, 200, 012	**9·2**	**9·2**
2	0·260	112, 210, 120, 201	42·6	39·2
3	0·275	121, 211	10·2	11·0
4	0·307	022, 202	6·0	10·2
5	0·327	122, 212, 220	2·6	3·9
6	0·347	030, 221, 113	0·5	0·64
7	0·365	310, 130	3·2	7·6
9 u. 10	0·403	032, 123, 213, 004	4·7	6·4
14	0·465	040, 400, 024, 204 232, 322	1·9	2·17
15	0·479	140, 410, 401, 124, 214 133, 313, 141, 411, 330	1·3	2·1
16	0·503	042, 402, 331	1·8	2·4
17	0·518	240, 420, 142, 412 233, 323, 224	1·8	2·2
18	0·530	034, 332, 241, 421	1·2	1·75
19	0·547	134, 314, 242, 422, 403	1·1	3·3

Tabelle 4b. Vergleich der experimentellen und berechneten Intensitäten im *TlSCN*.

Das Debye-Scherrer-Diagramm.

Nr.	$\sin\vartheta$	hkl	I_{exp}	I_{ber}
2	0·203	002	**1·9**	**1·9**
3	0·226	200, 020, 012	5·5	4·6
4	0·260	210, 120, 201, 112	9·7	9·7
5	0·274	211, 121	0·7	0·2
7	0·306	022, 202	3·2	4·2
8	0·323	220, 212, 122	1·6	2·1
9	0·340	030, 221, 113	0·25	0·29
10	0·361	310, 130	2·0	2·6
11	0·381	203, 222, 311, 131	1·1	1·75
31	0·413	320, 230, 312, 132 004, 321, 231, 014	1·6	3·1
14	0·438	114	0·65	1·05
15	0·457	400, 040, 322, 232	0·5	0·9
16	0·468	410, 140, 401, 204, 024	0·55	1·1

Die endgültigen Parameterwerte sind dann:

	u-Parameter	v-Parameter
K:	$90° = 0·25$	$75° \pm 1° = 0·208 \pm 2$
S:	$40° \pm 3° = 0·110 \pm 8$	$216° \pm 3° = 0·600 \pm 8$
C:	$140° \pm 5° = 0·390 \pm 14$	$273° \pm 5° = 0·760 \pm 14$
N:	$150° \pm 5° = 0·416 \pm 14$	$335° \pm 5° = 0·930 \pm 14$

Atomabstände.

Der Abstand	$K-S$	beträgt	3·35	und	3·30 Å	abwechselnd
„ „	$K-N$	„	2·92	„	3·04 Å	„
„ „	$S-C$	„	2·12 Å			
„ „	$S-N$	„	2·99 Å			
„ „	$C-N$	„	1·16 Å			
Spektroskopisch			1·17 Å.			

Für die Intensität der Linien des Thalliumsalzes haben die kleinen Änderungen an den Parametern von Kohlenstoff- und Stickstoffatomen wegen des überwiegenden Einflusses des Thalliumatoms keine Bedeutung.

F. Vergleich mit der Arbeit H. P. Klug.

Die vorliegende Arbeit war abgeschlossen, als in der Zeitschrift für Kristallographie die Arbeit von H. P. Klug[1]) über die Struktur des Kaliumrhodanids erschien. Diese Arbeit kommt im wesentlichen zu den gleichen Ergebnissen wie unsere, nur auf einem anderen Wege.

In Bezug auf Elementarkörper, Raumgruppe und Punktlagen decken sich beide Arbeiten; kleine Abweichungen in der absoluten Länge der Achsen (2 bis $6^0/_{00}$) liegen im Bereich der beiderseitigen Messgenauigkeit.

Auch die Parameter von K, S und N stimmen in beiden Arbeiten ungefähr überein; die Abweichungen könnte man dadurch erklären, dass bei Klug kein Wärmeabfall der F-Werte in Betracht gezogen worden ist, während in dieser Arbeit ein solcher angenommen wurde.

In Bezug auf die Achsenbenennung behält Klug die Grothsche Aufstellung bei; ausserdem ist der Koordinatennullpunkt gegenüber dem in unserer Arbeit angenommenen um $\frac{a}{2}$ verschoben. Die in der folgenden Tabelle angeführten Zahlen sind auf unsere Aufstellung bezogen.

Tabelle 5.

Diese Arbeit		Klug	
v	u	v	u
K: 75° = 0·21	S: 40° = 0·11	K: 76° = 0·21	S: 34° = 0·09
S: 216° = 0·60	C: 140° = 0·39	S: 216° = 0·60	C: 97° = 0·27
C: 273° = 0·76	N: 150° = 0·41	C: 286° = 0·79	N: 144° = 0·40
N: 335° = 0·93	K: 90° = 0·25	N: 331° = 0·92	K: 90° = 0·25

[1]) H. P. Klug, Z. Krist. 85, 214. 1933.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen den beiden Arbeiten besteht nur in Bezug auf die Lage des C-Atoms. KLUG ist im Anschluss an L. PAULING von vornherein von der Annahme ausgegangen, das Ion NCS wäre analog zu NCO gestreckt; auf dieser Annahme fussend, berechnete er nach der Methode von PAULING die mutmasslichen Lagen der Atome, wobei das Kohlenstoffatom zwischen Schwefel und Stickstoff gesetzt wird, in einer Entfernung vom Stickstoffatom, die dem aus spektroskopischen Bestimmungen bekannten Abstand $C-N$ entspricht (siehe S. 7). Später änderte er die Koordinatenwerte für Kalium und Schwefel, um eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen röntgenographischen Ergebnissen zu erzielen; die Werte für Kohlenstoff und Stickstoff lässt er aber unverändert. und verzichtet von vornherein darauf, diese auf röntgenographischem Wege genauer zu bestimmen. Zum Unterschied davon ist in der vorliegenden Arbeit keine Voraussetzung über die Form des NCS-Ions gemacht worden und auch die benutzten Atomabstände dienten nur dazu, die Zahl der durchzurechnenden Lagen einzuschränken. Es ist bemerkenswert, dass trotzdem eine ganz ähnliche Anordnung (bis auf das C-Atom) erhalten wurde. Die Diskrepanz der C-Lagen kann auf röntgenographischem Wege wohl zur Zeit nicht geklärt werden. Mit den von uns angenommenen F_T-Werten würde mit der KLUGschen C-Lage z. B. das Intensitätsverhältnis (080) : (082) falsch herauskommen. Eine exakte Entscheidung auf röntgenographischem Wege kann wohl nur durch genauere Erfassung des Wärmefaktors gewonnen werden.

III. Zusammenfassung.

1. Das Thallorhodanid kristallisiert im Gegensatz zu den Literaturangaben nicht im tetragonalen, sondern im rhombischen System. Die wahrscheinlichste Raumgruppe ist V_h^{11}. Die Kantenlängen sind zu:

$$a = 6{\cdot}80\ \text{Å}, \quad b = 6{\cdot}78\ \text{Å}, \quad c = 7{\cdot}52\ \text{Å}$$

ermittelt worden. Die Symmetrie ist also pseudotetragonal. Die Dichte des $TlSCN$ ist 4·958. Der Elementarkörper enthält vier Moleküle.

2. Das Kaliumrhodanid kristallisiert in Übereinstimmung mit den früheren kristallographischen Messungen rhombisch-holoedrisch und gehört ebenfalls der Raumgruppe V_h^{11} an. Die Kantenlängen der Elementarkörper sind:

$$a = 6{\cdot}67\ \text{Å}, \quad b = 6{\cdot}65\ \text{Å}, \quad c = 7{\cdot}54\ \text{Å}.$$

Der Elementarkörper enthält vier Moleküle.

3. Die gefundenen Atomanordnungen entsprechen in beiden Substanzen einer gewinkelten *SCN*-Kette (Winkel ungefähr gleich 125° bis 130°). Die Möglichkeit einer gestreckten Kette konnte aber nicht vollkommen ausgeschlossen werden.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Paul Günther, und Herrn Dr.-Ing. Wilhelm Büssem möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit, für ihre wertvollen Ratschläge sowie für das mir stets entgegengebrachte Interesse meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Lebenslauf

Ich, Regina Tubin, litauische Staatsangehörige, bin am 17. Juni 1900 als Tochter des Kaufmanns Max Tubin in Tauroggen, Litauen ⟨früher Rußland⟩ geboren. Ich absolvierte das staatliche Mädchengymnasium in Witebsk, Rußland, das ich im Mai 1918 mit dem Reifezeugnis verließ. In den Jahren 1919–1924 studierte ich an den Universitäten Kiew und Moskau, doch haben mich verschiedene Umstände gehindert, meinen Studien erfolgreich nachzugehen. Im Dezember 1924 kam ich nach Berlin, wohin meine Eltern ihren Wohnsitz verlegt hatten. Während des Sommersemesters 1925 war ich an der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin als Gasthörerin zugelassen. Im Oktober 1925 bestand ich die Ergänzungsprüfung und wurde daraufhin voll immatrikuliert. Im Sommer 1927 bestand ich das erste Verbandsexamen bei Herrn Prof. Schröter, Tierärztliche Hochschule Berlin, und im Sommer 1929 das zweite Verbandsexamen bei den Herren Professoren Schlenk und Bodenstein.

Meine Lehrer waren die Herren Professoren und Privatdozenten: Bodenstein, Bergmann, Beutler, Günther, Johnsen, Kornfeld, Köhler, Ladenburg, Leuchs, Meitner, Nernst, Ohle, Paneth, Polanyi, Riesenfeld, Schlenk, Schröter, Wehnelt, Weißenberg.

Die vorliegende Arbeit wurde vom November 1929 bis März 1933 m Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin auf Anregung und unter Leitung von Herrn Professor Dr. Paul Günther ausgeführt.

Regina Tubin

Buchdruckerei Berthold Levy, Berlin C 2